

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-117960

(43)Date of publication of application : 25.04.2000

(51)Int.Cl.

B41J 2/01

B41J 29/00

B41M 5/00

C09D 11/00

(21)Application number : 10-295451

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 16.10.1998

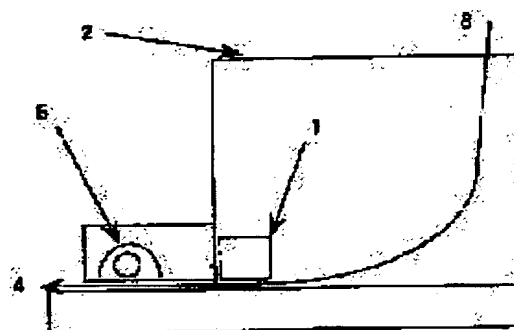
(72)Inventor : NOGUCHI HIROMICHI

## (54) INK JET PRINTING METHOD

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an ink jet printing method by which it is possible to increase the adhesion of ink to a material to be printed after curing and print an image with high transparency when the material to be printed is light-transmissible and print an image with high gloss and chroma when the material is light-reflective.

**SOLUTION:** Ink jet printing is performed on a material to be printed 3 using ink containing at least, pigment, a water-soluble ultraviolet polymerizable substance and a water-soluble photopolymerization initiator in an aqueous medium. In this case, the face to be printed of the material to be printed 3 is printed in such a way that the face is covered with a single-tier ink layer by making numerous single color ink droplets to adhere to the face, and the monochromatic solid printing process is adopted. Further in this case, when a static contact angle  $\gamma_w$  to pure water on the face to be printed satisfies  $\gamma_w \leq 60^\circ$  and an ink volume to be imparted per unit area during printing a monochromatic image solidly is given as  $V_L$  (pl/cm<sup>2</sup>) and the ink volume to be absorbed by the face to be printed is given as  $V_R$  (pl/cm<sup>2</sup>), the ink and the material to be printed 3 which satisfy conditions  $V_R \leq V_L \times 0.5$  are used to perform the printing process.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.04.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-117960  
(P2000-117960A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>            | 識別記号 | F I           | テマコード* (参考)       |
|--------------------------------------|------|---------------|-------------------|
| B 4 1 J 2/01                         |      | B 4 1 J 3/04  | 1 0 1 Z 2 C 0 5 6 |
| 29/00                                |      | B 4 1 M 5/00  | E 2 C 0 6 1       |
| B 4 1 M 5/00                         |      |               | A 2 H 0 8 6       |
|                                      |      | C 0 9 D 11/00 | 4 J 0 3 9         |
| C 0 9 D 11/00                        |      | B 4 1 J 3/04  | 1 0 1 Y           |
| 審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 19 頁) 最終頁に続く |      |               |                   |

(21) 出願番号 特願平10-295451

(22) 出願日 平成10年10月16日 (1998. 10. 16)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 野口 弘道

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 100100893

弁理士 渡辺 勝 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット印刷方法

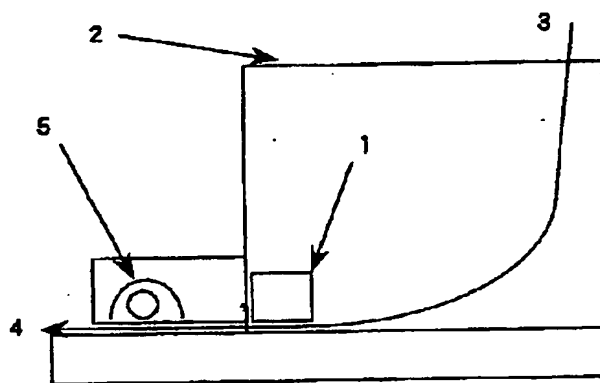
(57) 【要約】

【課題】 硬化後のインクの被印刷材への付着力が高く、被印刷材が光透過性であるならば透明性に優れた印刷を、また被印刷材が光反射性であるならば光沢、彩度の高い印刷を可能とするインクジェット印刷法を提供すること。

【解決手段】 水性媒体中に、少なくとも顔料、水溶性の紫外線重合性物質及び水溶性の光重合開始剤を含有するインクを用いて、被印刷材にインクジェット印刷を行う際に、被印刷材の被印刷面に1色のインクのインク滴の多数を付着させて該被印刷面を1層のインク層で覆うように印刷する場合を1色べた印刷としたときに、該被印刷面の純水に対する静的接触角 $\gamma_w$ が

【数1】  $\gamma_w \leq 60^\circ \cdots (1)$  を満足しており、かつ、1色べた印刷する際に付与する単位面積あたりのインク体積を $VL$  ( $pl/cm^2$ )、前記被印刷面が吸収し得るインクの容積を $VR$  ( $pl/cm^2$ ) としたときに、

【数2】  $VR \leq VL \times 0.5 \cdots (2)$  の条件を満たすインクと被印刷材とを用いて印刷を行う。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性媒体中に、少なくとも顔料、水溶性の紫外線重合性物質及び水溶性の光重合開始剤を含有するインクを用いて、被印刷材にインクジェット印刷を行う印刷方法において、

被印刷材の被印刷面に1色のインクのインク滴の多数を付着させて該被印刷面に1層のインク層で覆うように印刷する場合を1色べた印刷としたときに、該被印刷面の純水に対する静的接触角 $\gamma_w$ が

【数1】  $\gamma_w \leq 60^\circ \cdots (1)$

を満足しており、

かつ、1色べた印刷する際に付与する単位面積あたりのインク体積を $VL$  ( $\text{pl}/\text{cm}^2$ )、前記被印刷面が吸収し得るインクの容積を $VR$  ( $\text{pl}/\text{cm}^2$ )としたときに、

【数2】  $VR \leq VL \times 0.5 \cdots (2)$

の条件を満たすインクと被印刷材とを用いて印刷を行うことを特徴とするインクジェット印刷方法。

【請求項2】 被印刷材の被印刷面に水性紫外線硬化型インクを用いてインクジェット法により印刷を行う印刷方法において、

(1) 被印刷材の被印刷面に請求項1に記載の条件でインクジェット法により印刷を行う印刷する工程と、

(2) 工程(1)における印刷後の被印刷面に紫外線を照射し、該被印刷面に付着したインクを硬化させる工程と、

(3) 前記紫外線照射により被印刷材の被印刷面にあるインクを硬化させた後に、該被印刷材から前記インクに含まれていた溶媒成分を除去する工程と、を有することを特徴とするインクジェット印刷方法。

【請求項3】 前記被印刷材が光透過性のシート形状を有し、前記紫外線照射を該シート形状の被印刷材の表裏両面から行う請求項1または請求項2に記載のインクジェット印刷方法。

【請求項4】 被印刷材中の溶媒成分の除去が、マイクロ波発振装置を備えた乾燥装置を用いて行われる請求項2または3に記載のインクジェット印刷方法。

【請求項5】 被印刷材中の溶媒成分の除去が、被印刷材の水洗浄とそれに続く蒸発乾燥工程により行われる請求項2または3に記載のインクジェット印刷方法。

【請求項6】 被印刷材中の溶媒成分の除去が、遠赤外線照射により行われる請求項2または3に記載のインクジェット印刷方法。

【請求項7】 前記顔料が平均粒子径が $25\text{ nm} \sim 250\text{ nm}$ の範囲での微粒子分散体として前記水性媒体中に分散しており、紫外線光源として $254\text{ nm}$ 近傍の波長の光源と、 $365\text{ nm}$ 近傍の波長の光源を併用する請求項1～6のいずれかに記載のインクジェット印刷方法。

【請求項8】 水性媒体が水溶性の遅乾性溶剤を含有する請求項1～7のいずれかに記載のインクジェット印

2

刷方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はインクジェットプリンタを用いた水性紫外線硬化型インクによる被印刷材への印刷方法に関する。より詳しくは、色材成分としての水溶性染料あるいは水系に分散された顔料と、バインダー成分としての紫外線により効果的に重合する水溶性の重合性化合物と、水溶性の光重合開始剤とを水性媒体中に含むインクジェットインクを使用し、硬化後のインクの被印刷材への付着力が高く、被印刷材が光透過性であるならば透明性に優れた印刷を、また被印刷材が光反射性であるならば光沢、彩度の高い印刷を可能とするインクジェット印刷法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット用インクとしては水溶性の染料を色材として含有する水性インクが従来から用いられてきた。しかしながら、水溶性染料を用いた水性インク単独では、耐水性、耐光性を向上させるには限界がある場合が多く、水溶性染料の代わりに顔料を用いる水性インクが検討されている。

【0003】 また、より高度な耐水性等を得るために、水性の顔料インクを紫外線硬化型とすることが行われており、例えば特開平7-224241号公報には、水性の紫外線硬化型の顔料インクが開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、顔料インクで一般のインクジェット用の被記録材に印字した場合には顔料粒子が媒体表面で散乱し、インク層の透明性、十分な光沢性が得られない場合があるという問題があった。特に、インクジェット技術をOHPのように後ろから照明をあてて画像を明るく見せるような光透過型の媒体に用いた場合には、透明性の高い印刷が求められており、かかる要求を十分に満たす顔料インクに対する要望が高まっている。また、電飾看板、カラー液晶パネルなどの産業用途の媒体においても、耐光性、透明性を兼ね備えた印刷が求められており、かかる分野の顔料インクを用いたインクジェット印刷の適用も検討されつつある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 顔料と紫外線硬化型樹脂を含有したインクで印字を行うと、定着時の顔料凝集が減り、樹脂と顔料の屈折率差が小さいので光の屈折率と散乱が減少するので、透明性はある程度改善される。しかし、この紫外線硬化型インクを一般のインクジェット用のOHPフィルムのように十分なインク吸収性を有する被記録材に印字した場合、充分な効果が得られないということがわかった。

【0006】 一方、非インク吸収性の媒体への紫外線硬化型の水性インクでの印字においては、媒体のインクに

(3)

3

対する濡れ性が悪い場合には、インクの表面張力を低下させる必要があった。また、そうした場合でも均一なインク層を高解像度で得ることは難しく、得られた印刷物の用途は限定されたものとなる場合があった。

【0007】本発明は、かかる紫外線硬化型インクをインクジェット法による印刷に用いる場合における問題点に鑑みなされたものであり、硬化後のインクの被印刷材への付着力が高く、被印刷材が光透過性であるならば透明性に優れた印刷を、また被印刷材が光反射性であるならば光沢、彩度の高い印刷を可能とするインクジェット印刷法を提供することをその目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のインクジェット印刷方法は、水性媒体中に、少なくとも顔料、水溶性の紫外線重合性物質及び水溶性の光重合開始剤を含有するインクを用いて、被印刷材にインクジェット印刷を行う印刷方法において、被印刷材の被印刷面に1色のインクのインク滴の多数を付着させて該被印刷面を1層のインク層で覆うように印刷する場合を1色べた印刷としたときに、該被印刷面の純水に対する静的接触角 $\gamma_w$ が

【0009】

【数3】 $\gamma_w \leq 60^\circ \cdots (1)$ 

を満足しており、かつ、1色べた印刷する際に付与する単位面積あたりのインク体積を $VL$  ( $pl/cm^2$ )、\*

表1 (1色べた印刷に付与するインク量 $VL$ )

| 解像度    | 1ドットの液滴体積 | VL       |                    |
|--------|-----------|----------|--------------------|
|        |           | $ml/m^2$ | $pl/cm^2$          |
| 180dpi | 200pl     | 10.0     | $1.00 \times 10^6$ |
| 300dpi | 120pl     | 16.7     | $1.67 \times 10^6$ |
| 360dpi | 80pl      | 16.0     | $1.60 \times 10^6$ |
| 600dpi | 40pl      | 22.3     | $2.23 \times 10^6$ |
| 720dpi | 35pl      | 28.1     | $2.81 \times 10^6$ |

【0015】一方、インクからの紫外線硬化物を良好な状態で被印刷材の被印刷面に形成するには、被印刷材の被印刷面上に供給されたインクのうちの十分な量が被印刷材中に吸収されずに被印刷面上に残存している必要があり、上記表1の各数値での条件で印刷を行う場合の $VR$  (被印刷面が吸収し得るインク (液体) の体積) の値は、上記の $VL$ よりも十分に小さい値を取る必要がある。そこで、本発明においては $VL$ に対して十分に小さな、すなわち上記式(2)を満たす $VR$ を提供できる被印刷材とインクとの組み合わせが用いられる。なお、表1に示す通り、 $VL$ はプリンタの解像度と1ドット当たりのインク滴の体積に主に依存する量であり、これらの条件を変化させることで調整できる。なお、良好なベタ印刷が達成されているかどうかは、肉眼及び顕微鏡下

4

\*前記被印刷面が吸収し得るインクの容積を $VR$  ( $pl/cm^2$ ) としたときに、

【0010】

【数4】 $VR \leq VL \times 0.5 \cdots (2)$ 

の条件を満たすインクと被印刷材とを用いて印刷を行うことを特徴とする。

【0011】本発明によれば、水性の紫外線硬化型インクを用いたインクジェット印刷において非インク吸収性の被印刷材を用いた場合でも、良好な被印刷材の被印刷面におけるぬれ性を得ることができ、良好なインクジェット印刷が可能となる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明における「1色べた印刷」は、上記の通り1色のインクを用いて形成される1つのインク層が、被印刷材の被印刷面全面を覆うように形成されるのに必要な印刷条件での印刷をいい、例えば、同一被印刷材を用いて所定層厚の均一なインク層を形成する場合のインク付与量を次式で計算すると、以下の表1に整理した通りとなる。

【0013】

【数5】1色べた印刷に付与するインク量=解像度数×解像度数×1ドットの液滴体積/面積 (インチ平方)

【0014】

【表1】

において、面全体が均一な濃度であり、かつ色材粒子の凝集による濃度の高い微小粒子が観察されないことにより判断できる。

【0016】また、 $VR$ は、インク液滴の大きさを種々変えて1色～3色べた印刷を被印刷材に対して行い、10分後における表面の乾燥状態から単位面積当たりのインク吸収量として計測して得ることができる数値である。

【0017】なお、表1に示した解像度及びインク滴についての数値は1色べた印刷における代表的な条件を示したものであり、これらに限定されない。また、本発明における1色べた印刷に関する式(2)の条件は、被印刷材とインクとの組み合わせに関する条件を規定するものであり、実際の印刷では2色以上のインクでの同一領域へのべた印刷、べた印刷とならないドットでの印刷、

(4)

5

べた印刷部とドット印刷の混合など印刷情報に応じて各種の印刷モードが適用される。例えば、ドットでの印刷を含める場合、1インク滴が表1に示した量よりも小さい量となるように印刷する場合もある。その場合においては隣接するドット間の合一（周辺部での重なり合い）の程度は減少するが、透明性を得るための作業条件として式（2）の条件はなお有効である。また、通常のカラー画像印刷では、単位面積には2色以上の量のインクが付与されるので、実際には1色べた印刷のインク付与量を明らかに超える量のインクが付与されることになる。

ゆえに、本発明の方法を用いた印刷においては、被印刷材は付与されるインク全量を内部には吸収することではなく、吸収されなかったインクは表面に十分な量で残存して紫外線によって硬化定着される。

【0018】本発明の方法に光透過性の被印刷材を用いる場合において、十分な透明性が得られるのは以下の理由によると考えられる。

【0019】例えば、水性インクに対する濡れ性が悪いか、あるいは吸収性に乏しい被印刷材に印刷する場合、一般的にはインク吸収性を有する受容層を設けることによって行う。しかし、十分なインク吸収性を有する受容層があると、インク中の顔料粒子以外の成分（例えば、水溶性の重合性化合物等を含んだ状態の水性媒体）が受容層中に浸透する現象が起こる。その結果、顔料粒子が表面に残り、紫外線照射によって水溶性の重合性化合物が重合しても、重合性化合物の十分な量が表面またはその近傍に残存していないので、紫外線による硬化膜が顔料粒子を包んでこれを定着させる機能を果たさなくなる。すると、顔料粒子の表面に形成された硬化膜粒子が光散乱を起こすことになり、また顔料粒子の付着力も発現しない。これに対して、前記（2）式の関係を満たす場合には、インク中の水溶性重合性化合物、水溶性重合開始剤の十分な量が顔料とともに媒体表面に残っているタイミングで確実にインクがUV硬化するので、十分な透明性、光沢、付着力が得られると思われる。

【0020】一方、前記式（2）の条件を満たす被印刷材は通常非インク吸収性または低インク吸収性を有するものである。このような被印刷材への印刷では、前記式（2）の条件に加えて前記（1）式を満足するように、インクと基材の濡れ性が調節されていなければならない。式（1）を満たすインクと被印刷材の組合せは、これらの少なくとも一方の物性を調節することで達成することができるが、被印刷材としてその被印刷面の物性が式（1）の条件を満たすものを選択、あるいは被印刷材の被印刷面となる面を表面処理して得るのが好ましい。

【0021】参考までに、表2に汎用のプラスチックでの純水に対する静的接触角を示す。これらのプラスチックにおいては純水に対する静的接触角が70度以上となっている。すなわち、これらの汎用プラスチックは、水に対する濡れ性は低いといえる。

6

【0022】

【表2】

表2（汎用プラスチックの静的接触角）

| プラスチック名称      | 純水の静的接触角<br>(度) |
|---------------|-----------------|
| 低密度ポリエチレン     | 94              |
| ポリ塩化ビニル       | 87              |
| ポリ塩化ビニリデン     | 80              |
| ポリテトラフルオロエチレン | 108             |
| ポリエチレンテレフタレート | 76～81           |
| ポリメチルメタクリレート  | 80              |
| 6-6ナイロン       | 70～72           |
| ポリスチレン        | 91              |

【0023】こうしたことから、プラスチックのシートに、少なくとも水を含有するインクで印刷するためには、インクに界面活性剤を添加するなどの方法によってインク自身の表面張力を下げてシート上でのインクの濡れ広がりを大きくする方法が取られて来た。そして同時に、（1）メチルエチルケトン、γブチロラクトンのような水と混和でき、かつプラスチックにも親和性のある有機溶媒を水と混合してインクの溶媒成分として用いる、（2）エチルアルコール、イソプロピルアルコールのような速乾燥性の溶媒をインクに添加して、シート上でのインクの溶媒成分の蒸発を素速く進め、粘度を上昇させて不均質な拡散を防止する、などの方法も併用された。しかしながら、これらの方法では、コードを印刷するような大きなドットによる低い解像度の画像は描けても、精密な画像、あるいは高い均一性を必要とするべた印刷には、その仕上りの精度は全く不十分なものであった。

【0024】本発明では、好ましくは、（1）式の関係を満足することができる被印刷材を選択、あるいは表面処理で得ることによって高解像度の望ましい印刷結果が得られる。とりわけ、光透過性の被印刷材への透明な印刷を目的とする場合には、被印刷材の表面の平滑性を失わない範囲で、あるいは、表面の平滑性を増すことを含めて被印刷材の表面処理を行うことが効果的である。

【0025】インクと基材が上記の式（1）及び（2）で表される関係にあると、ノズルから飛翔し着弾したインクの液滴は、被印刷材の被印刷面上において広がり、隣接した液滴が効果的に合体して平滑な液滴層を形成できる。この関係からはずれると、液滴は収縮して液滴相互に合体して均一な液膜を形成しない場合が生じる。その結果、画像としての平滑感、均一感が得られず、また透明性を要求する場合には、光散乱を非常に大きくするので、實際上透明性は失われる場合が生じてくる。

【0026】（1）式を満足させる方法としては、被印

(5)

7

刷材を構成し得るシート形状等の所望の形状の基材の被印刷面となる表面に水性液体に対する $\gamma_0$ を上昇させるように表面処理を行う方法が好ましく、このことによって、インクの濡れ拡がり、保証される。すなわち、水性インクの吸収性を持つ水溶性高分子化合物、金属酸化物などを条件(1)の範囲で使用することが効果的である。

【0027】(1)式を満足させる別の方法としては、酸素プラズマ酸化、電子ビーム照射、200nm近傍の遠紫外線照射、フレイム(火焰)処理、酸化珪素、酸化アルミなどの蒸着、スパッタリングなどの物理的な表面処理が有効である。

【0028】紫外線硬化性の物質を用いる本願発明の水性インクでは、例えば、以下の2通りのインク材料構成とそれに対応した印刷方法を採用することができる。印刷方法としては、溶剤分の除去工程(蒸発、加熱乾燥、水洗)を含んでいる。

【0029】第1のインク材料構成は、色材としての顔料、水、液状の水溶性重合性化合物及び水溶性光開始剤から構成される組成物である。ここでは、液状の水溶性重合性化合物が遅乾性をも発揮するので、一般の水系インクジェットインクで使用されるような、不揮発性親水性溶剤を使用しない。第2のインク材料構成は、色材としての顔料、水、水溶性有機溶媒、液状の水溶性紫外線硬化樹脂、水溶性光開始剤から構成される組成物である。

【0030】以下、各成分について説明する。

【0031】<紫外線によって硬化する水溶性重合性物質>紫外線によって硬化する水溶性重合性物質としては、単官能あるいは多官能の重合性化合物が使用でき

8

る。その中でも、1分子中に2以上のアクリロイル基を有し、水に対する溶解度が10重量%以上である化合物が望まれる。しかもこれまで水に溶解し、粘度が低く、光重合性があり、硬化膜の物性にも優れた物質は極めて僅かしか知られていなかった。水に溶解する多官能の物質のうち、ポリエチレングリコール構造を有する化合物は、代表的な物質である。しかし、これらは水溶性はあっても、塗膜の耐水性が悪く、よく密着する基材にも制限がある。多価アルコールのエピクロロヒドリン付加化合物から誘導されるアクリル酸エステル、一般的にはエポキシアクリレートと呼ばれる化合物群は水溶性が高く、紫外線硬化速度も早く、塗膜物性にも優れるが、多数の水酸基を有するがゆえに、粘度がやや高いという特徴がある。このためにインク中での使用が制限される場合がある。

【0032】液状を呈し、親水性で吸湿性が高く、不揮発性の紫外線重合性化合物を用いることで、不揮発性有機溶媒を含有しない第1の構成の水性インクジェットインクを構成することが可能となる。

【0033】多官能性の重合性化合物の一つは、多価アルコールの(メタ)アクリルエステルである。このグループで水溶性の化合物としては、ポリエチレングリコールのアクリル酸エステルである、ポリエチレングリコール#200ジアクリレート及びポリエチレングリコール#200ジアクリレートなどが挙げられる。更に、以下の化合物に代表される水溶性のエポキシアクリレートも利用できる。

【0034】

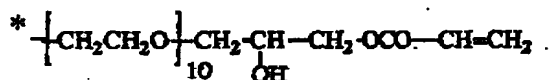
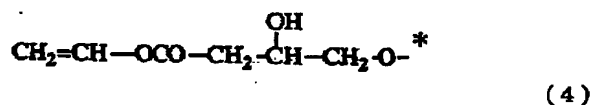
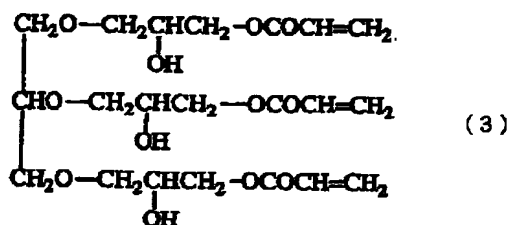
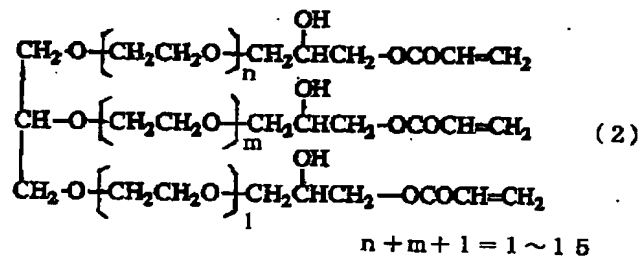
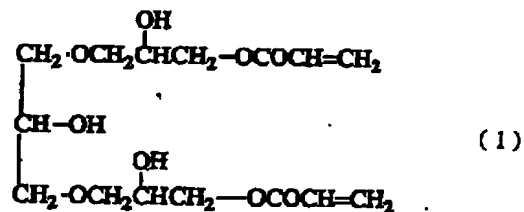
【化1】

30

(6)

9

10



などを挙げるができる。

【0035】ノニオン性の水溶性を有する重合性化合物を利用することもでき、このような重合性化合物として、単糖類、2糖類など2以上の水酸基を有するポリオールの(メタ)アクリル酸エステル；トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリスヒドロキシアミノメタン、トリスヒドロキシアミノエタンなどの(メタ)アクリル酸エステルを挙げるができる。これらは水溶

性、重合性という本発明の基本的な要素の一部を持ち、好ましい化合物である。

【0036】下記構造のアクリレートは、高反応性でかつ低粘度であるので本発明におけるインクの成分として特に好ましく用いられるものである。

【0037】

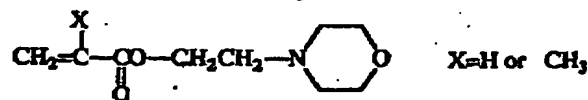
【化2】

(7)

11

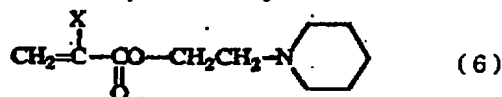
12

morpholinoethyl(meth)acrylate



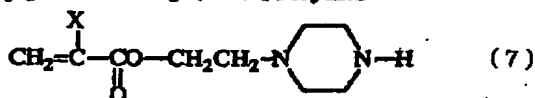
(5)

piperidinoethyl(meta)acrylate



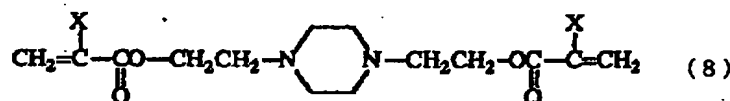
(6)

piperadinoethyl(meth)acrylate



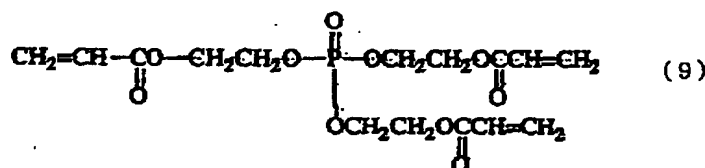
(7)

N,N'-di-[(meth)acryloyl ethyl] piperadine



(8)

tris(acryloyl oxo ethoxy) phosphate



(9)

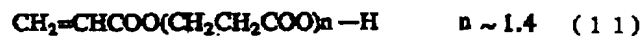
【0038】

\* \* 【化3】

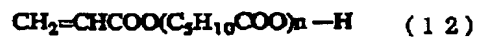
β-acryloyloxyethylhydrogensuccinate



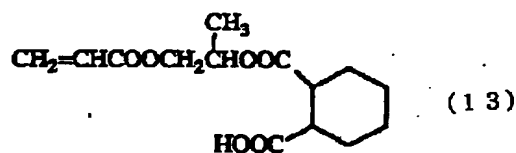
carboxyethylacrylate



ω-carboxypolycaprolactone monoacrylate



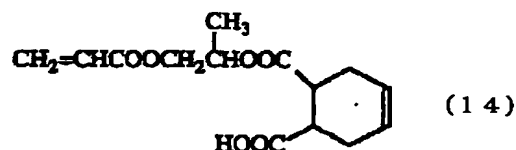
2-acryloyloxypropyl hexahydro hydrogen phthalate



(13)

【化11】

2-acryloyloxypropyl hexahydro hydrogen phthalate



(14)

【0039】

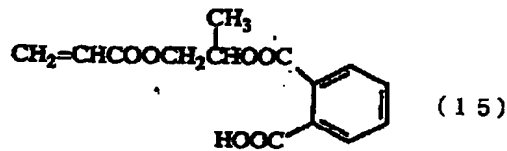
50 【化4】



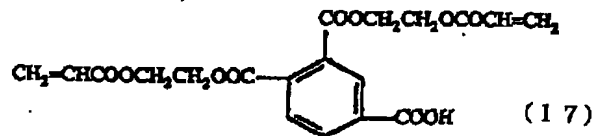
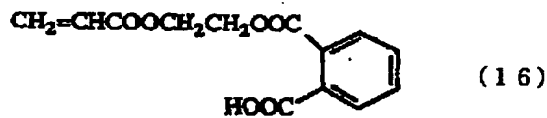
(8)

13

2-acryloyloxypropyl hydrogen phthalate



2-acryloyloxyethyl hydrogen phthalate



【0040】式(5)～(17)の各化合物は、低粘

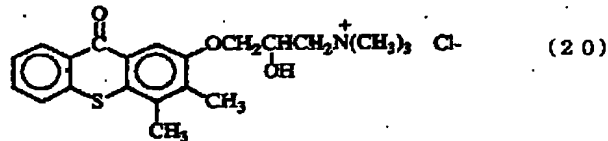
\* [4-benzoyl-N,N,N-trimethyl benzene methane ammonium chloride]



\* [2-hydroxy 3-(4-benzoyl-phenoxy)-N,N,N-trimethyl 1-propane ammonium chloride]



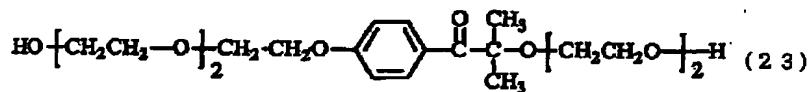
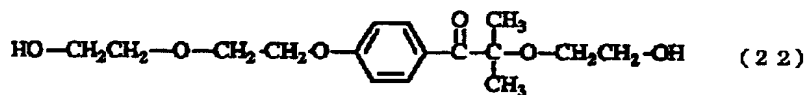
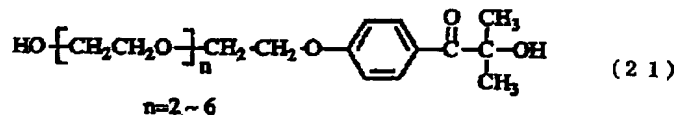
\* [4-benzoyl-N,N dimethyl N-[2-(1-oxo-2-propenyloxy) ethyl] benzene methammonium bromide]



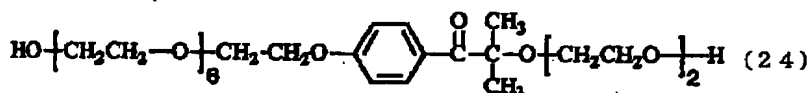
【0044】これらの化合物は、4級アンモニウム塩構造であるので高い水溶性を持っている。

※ 【0045】

※ 【化6】



【化26】



【0046】式(21)～(24)の化合物は、解離性 50 の基を持たないので、色材との共溶性に問題が起こりに

14

\* 度、高反応性、水溶性の各要求を満たすものであり、多官能で粘度が高いオリゴマーの使用が楽になり、それによってインク中の反応性物質の含有量を高めることができる。

【0041】これらの重合性化合物のインク中での含有量は、1～40重量%、好ましくは色材の含有量と同量ないし色材の含有量の5倍量である。すなわち、色材が3重量%であれば3～15重量%とするのが好ましい。

【0042】<光重合開始剤>本発明で用いるインクには、上記の溶剤としての機能をも有する重合性化合物を含み、この重合性化合物に光重合を行わしめるために水溶性の光重合開始剤が併用される。この水溶性(親水性)の光重合開始剤としては、以下に示す第4級アンモニウム塩型の水溶性光重合開始剤を用いることができる。

【0043】

【化5】

(9)

15

くその意味で特に好ましい化合物である。

【0047】光重合開始剤のインク中での含有量は0.1～10重量%、好ましくは0.3～3重量%とすることができる。

【0048】＜顔料＞本発明において用いられるインクに使用される色材としての顔料は、その液媒体中で微粒子での分散状態が安定して維持されるものであることが必須である。本発明において基本的な要素は、水性媒体に分散され、分散体としての粒度分布が平均粒子径で25nm～250nmの範囲にあり、最終インクの粘度が吐出に影響を与えない範囲に調節可能であること、紫外線硬化性に必須な成分との相溶性、が満足されることである。

【0049】そのような顔料分散体を得るには、特開平10-168151号公報などに開示される重合体分散剤を基材として用いる方法等が適している。また特開平8-209048号公報などに開示される界面活性剤も適している。

【0050】＜印刷条件＞本願において最も重要な要件は、印刷基材とインクの間を先に挙げた式(1)及び(2)の関係を満足するように行うことにある。これらの条件は、定性的に表現するならば、従来インクジェット法で行われてきたような、インクを素早くしかも、十分に吸収し得る被印刷材を準備することを意味するものではない。そのような吸収性を持たせないことが、本発明において目的とされる印刷を達成させるために本質的に必要な要件となる。本発明は、1色べた印刷で付与するインク総量よりも、被印刷材が吸収し得るインク量が抑制されている点に特徴を有する。

【0051】種々の実験的検討の結果、水性紫外線硬化インクを用いて実質的に透明な印刷結果を得るには、上記式(1)の関係を満足させて印刷を行うことが必要である。先に述べた通り、被印刷材が吸収し得るインク量が付与される1色べたのインク総量の1/2とすることは以下のような手段をとれば容易である。このような条件を満足させるには、水性インクに対する濡れ性がよく、しかし浸透吸収量が抑制されているような表面改質がなされたか、あるいは、濡れ性はよいが、浸透性は全く持たない基材を準備すればよい。

【0052】ここで、浸透吸収量が抑制されているような表面改質を行う材料方法を示す。好ましい表面改質材は、コーティング用の親水性樹脂である。ポリビニルアルコール、水性のポリウレタン、水性ポリエステル、ポリビニルアセタール、架橋されたポリエチレンオキシド、架橋された水溶性のポリアミド、アルコール可溶性のポリアミド、親水性のメラミン樹脂、親水性のアクリル樹脂、などである。これらの樹脂はそれらの架橋体として用いるのが印刷物の耐湿性、耐水性の点で好ましい。架橋にはアルデヒド類、メラミン類、ポリエポキシド類、ブロックイソシアナート類、アルミニウムアルコ

16

キシド類、などが用いられる。このような表面改質は一定のインク吸収能力を持つが素早い吸収速度は持ち得ない。

【0053】本願の印刷方法では、被印刷材のインク吸収量を抑制しており、更に、紫外線照射によるインク硬化法(紫外線硬化法)を用いるので、被印刷材のインク吸収速度はほとんど本質的でなくなる。よって、金属あるいはプラスチックの所定面の親水性面への表面改質法として知られるほとんどの方法が基本的には適用可能である。例えば、気相からシリカ、アルミナ、マグネシアなどの金属酸化物を塗布する、金、銀、銅などの貴金属を塗布する、などの無機コーティングも表面への濡れ性を合わせるのに有効である。式(1)の条件を満足して、かつ紫外線硬化法を採用すれば透過性基材における透明性、反射型基材における彩度、濃度、明度に優れた印刷が顔料インク印刷が達成される。

【0054】＜溶剤＞本発明において用いる水性媒体は、上記のように水単独で形成されたものでも良いし、水に必要なに応じて水溶性有機溶媒を混合して形成されたものでも良い。水溶性有機溶媒を使用する場合には、印刷後の乾燥工程がより効果的となる。比較的容易に蒸発乾燥がなされる性質の水溶性有機溶媒としては、大気圧下での沸点が、概ね190℃以下である水溶性有機溶剤である。それらの例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、ジメチルスルホキシド、ダイアセトンアルコール、グリセリンモノアリルエーテル、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリエチレングリコール300、チオジグリコール、N-メチル2-ピロリドン、2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルフォラン、トリメチルプロパン、トリメチロールエタン、ネオペンチルグリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、β-ジヒドロキシエチルウレア、ウレア、アセトニルアセトン、ペンタエリスリトール、1,4-シクロヘキサジオールなどである。

【0055】蒸発乾燥が困難な不揮発性溶媒は、印刷後水洗浄などによって除去することが望ましい。そのような工程を用いる場合に利用できる溶媒としては、またへ

(10)

17

キシレングリコール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリンモノアセテート、ブリスリンジアセテート、グリセリントリアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1-ブタノール、3-メチル-1, 5-ペンタジオール、3-ヘキセン-2, 5-ジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、などである。

【0056】本発明においては、先に第1の構成として挙げた通り、重合性オリゴマーが溶剤としての水の蒸発防止性能を具備しているので、それらが高い含有量で添加されている場合には、溶剤として上記の溶剤類を使用しない構成も可能である。溶剤類を使用する場合には、水溶性溶剤の総量は概ねインク全体に対して5~40重量%である。なお、水溶性溶剤はその2種以上を本発明の効果を損なわない範囲内で組み合わせて用いることができる。

【0057】＜カラーインク＞次にカラー記録に用いる場合のカラーインクについて説明する。カラーインクの色材としては、有機顔料、例えば分散剤にて分散した顔料分散体が適用可能である。また、従来公知の直接染料、酸性染料、反応染料、及びそれらの金属錯体、多価金属塩などを顔料と併用して使用可能である。ただし、記録後に紫外線を照射するので光に対して安定な染料、有機顔料が好ましい。

【0058】＜顔料＞カラーインクに使用されるプロセスカラーとしての色相を有する有機顔料としては、イエロー顔料としては、ピグメントイエロー1, 2, 3, 12、ピグメントイエロー13、ピグメントイエロー14、ピグメントイエロー16、ピグメントイエロー17、ピグメントイエロー55、ピグメントイエロー73、ピグメントイエロー74、ピグメントイエロー75、ピグメントイエロー83、ピグメントイエロー93、ピグメントイエロー95、ピグメントイエロー97、ピグメントイエロー98、ピグメントイエロー10

18

9、ピグメントイエロー110、ピグメントイエロー114、ピグメントイエロー128、ピグメントイエロー138、ピグメントイエロー139、ピグメントイエロー150、ピグメントイエロー151、ピグメントイエロー154、ピグメントイエロー180などである。

【0059】マゼンタ顔料としては、ピグメントレッド5、ピグメントレッド7、ピグメント12、ピグメント48 (Ca)、ピグメントレッド48 (Mn)、ピグメントレッド57:1、ピグメントレッド57 (Sr)、ピグメントレッド57:2、ピグメントレッド122、ピグメントレッド123、ピグメントレッド168、ピグメント184、ピグメントレッド202、ピグメントレッド238などが適用される。

【0060】シアン顔料としては、ピグメントブルー1、ピグメントブルー2、ピグメントブルー3、ピグメントブルー16、ピグメントブルー22、ピグメントブルー60、ピグメントブルー15:2、ピグメント15:3、パットブルー1、パットブルー60、などが適用される。

【0061】本願は基本的に微粒子顔料インクにおける透明性、付着力の達成を主題としている。しかし染料の使用を妨げるものではないし、染料を使用したときにも紫外線による若干の退色以外には、好ましい効果がもたらされる。すなわち、それは、彩度、濃度、明度である。

【0062】染料は基本的に耐光性は弱いものであるが、紫外線硬化に用いる光の波長と強度を選択することによって、その退色を最小限に抑え、実質的に適用可能な場合も多い。顔料と併用し得る染料としては以下のものを挙げることができる。

【0063】イエロー染料としては、アッシドイエロー11、アッシドイエロー17、アッシドイエロー23、アッシドイエロー23、アッシドイエロー25、アッシドイエロー29、アッシドイエロー42、アッシドイエロー49、アッシドイエロー61、アッシドイエロー71、ダイレクトイエロー12、ダイレクトイエロー24、ダイレクトイエロー26、ダイレクトイエロー44、ダイレクトイエロー86、ダイレクトイエロー87、ダイレクトイエロー98、ダイレクトイエロー100、ダイレクトイエロー130、ダイレクトイエロー86、ダイレクトイエロー132、ダイレクトイエロー142、などである。

【0064】マゼンタ (レッド) 染料としては、アッシドレッド1、アッシドレッド6、アッシドレッド8、アッシドレッド32、アッシドレッド35、アッシドレッド37、アッシドレッド51、アッシドレッド52、アッシドレッド80、アッシドレッド85、アッシドレッド87、アッシドレッド92、アッシドレッド94、アッシドレッド115、アッシドレッド180、アッシドレッド254、アッシドレッド256、アッシドレッド

(11)

19

289、アッシドレッド315、アッシドレッド317、ダイレクトレッド1、ダイレクトレッド4、ダイレクトレッド13、ダイレクトレッド17、ダイレクトレッド23、ダイレクトレッド28、ダイレクトレッド31、ダイレクトレッド62、ダイレクトレッド79、ダイレクトレッド81、ダイレクトレッド89、ダイレクトレッド227、ダイレクトレッド240、ダイレクトレッド242、ダイレクトレッド243、などが適用できる。

【0065】シアン染料としては、アッシドブルー9、アッシドブルー22、アッシドブルー40、アッシドブルー59、アッシドブルー93、アッシドブルー102、アッシドブルー104、アッシドブルー113、アッシドブルー117、アッシドブルー120、アッシドブルー167、アッシドブルー229、アッシドブルー234、アッシドブルー254、ダイレクトブルー6、ダイレクトブルー22、ダイレクトブルー25、ダイレクトブルー71、ダイレクトブルー78、ダイレクトブルー86、ダイレクトブルー90、ダイレクトブルー106、ダイレクトブルー199、などを適用できる。

【0066】これらの既存の色材だけではなく、新規に開発された化合物の中でも色相、耐光性、溶解性を満足するものであれば、大きな困難なく本発明の構成において適用可能である。

【0067】インク中の顔料の顔料の純分としての重量は0.5ないし10.0重量%とすることが好ましい。また、染料を併用する場合には、0.1～5重量%とすることが好ましい。

【0068】＜インク中の顔料の粒子径＞従来インク、塗料、プラスチックへの顔料の使用においては、顔料の粒子径を約0.2ミクロン以下とすると透明性が非常に向上し始めるといわれてきた。しかし平均粒子径を0.2ミクロン以下にただけの一般のインクジェット顔料インクでは、極めて透明性が悪い結果となる場合がある。これに対して本発明の方法によれば、顔料の粒子径に基づく透明性に加えて、紫外線重合性化合物の硬化によって優れた透明性が発現する。したがって、本発明の印刷法をとるならば、顔料粒子の平均粒子径は25nm～250nm程度の範囲に入っていればよい。この範囲は印刷物の用途にも依存するが、一般的な意味では十分に透明と言える印刷物を与える。もちろん顔料粒子サイズは小さいことが望ましいが、本発明の方法を用いるならば、粒子径を100nm以下にすることはいつも必要とはならない。

【0069】＜インクの作成方法＞インクは、使用する原材料をいかなる順序で混合してもよいが、混合は速やかに不均一な状態を長く保持することなく行う。また顔料分散体を使用する場合には、均一性を損なわないようにさらによく攪拌を行う。

【0070】＜プリンタシステム＞本発明を実施するプ

20

リントシステムにおいては、インクジェット機構に紫外線照射装置が必要である。紫外線照射装置は、典型的に図1に例示されるような位置に配置される。紫外線は、プリントステーションを出た記録紙に上部あるいは下部、あるいは、上下両方から照射される。透明な基材の場合にはそのような選択はもちろん可能である。プリントヘッドから照射エリアへの時間間隔は、インクが完全に記録紙に浸透してしまう前の、インク成分が均一にある状態を保っている時間域で行われるのが最良である。その意味で基材の浸透能力が抑制された本発明の印刷条件では、そのタイミングの許容幅は大きい。たとえ記録基材の種類は多くても、その浸透が抑制されているので硬化的な照射は確実に行うことが可能となる。

【0071】＜紫外線照射ランプ＞紫外線照射ランプは、水銀の蒸気圧が、点灯中で1～10Paであるような、いわゆる低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、蛍光体が塗布された水銀灯などが好ましい。これらの水銀ランプの紫外線領域の発光スペクトルは、184nmから450nmの範囲であり、黒色あるいは、着色されたインク中の重合性の物質を効率的に反応させるに適している。また、電源をプリンタに搭載する上でも小型の電源を使用できるので、その意味でも適している。水銀ランプには、メタルハイドランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、クセノンフラッシュランプ、ディープUVランプ、UVレーザーなどが実用されており、発光波長領域としては上記範囲を含むので、電源サイズ、入力強度、ランプ形状などが許されれば基本的には適用可能である。光源は用いる触媒の感度にも合わせて選択する。

【0072】必要な紫外線強度は、2～50mW/cm<sup>2</sup>の程度が重合速度の位置から望ましい。積算照射量が不足していると固着したインクの記録紙への付着力が十分に出ない。また、カラー記録では、耐水性が十分に出ない、などの本発明の目的である、印刷インクの堅牢性において不足が生じることとなる。

【0073】＜印刷工程＞本発明の印刷法は基本的に以下の工程を有することが好ましい。

(1) 基材にインクジェットプリンタで印刷する工程

(2) 基材に紫外線を照射しインク中の重合性物質を重合する工程

(3) 基材中の溶媒成分を除去する工程

ここで工程(3)は、(2)の前であっても後であってもよい。

【0074】本発明においてはインク受容層のインク受容能力が十分でなく溶媒が表面近傍に残留しているため未蒸発の溶媒成分を除去するために(3)の工程を用いることが好ましい。

【0075】ただし、先に述べたように、水溶性で比較的揮発性の高い有機溶媒を用いる場合、あるいは水溶性有機溶媒を用いない場合には(3)の工程がなくてもよい場合もある。溶媒成分の除去には、マイクロ波発振装

(12)

21

置、遠赤外線ランプ、などの加熱方法を採用することができる。また、不揮発性の溶媒を使用する場合には、紫外線硬化後にもしもそれが水に対して抵抗性のある基材であるならば、水洗を行うことが最も簡便かつ効果的である。

【0076】インクを紫外線で固着させることによって、良好な定着、擦過性、耐水性などが得られる。それとともに用紙自体のカール、コックルなどの変形が抑制\*

表3 (イエローインク1)

| 成分                          | 組成 (重量%) |
|-----------------------------|----------|
| 顔料分散液 <sup>*</sup> (濃度 18%) | 3.5      |
| 顔料分                         | 15.9     |
| 水                           |          |
| 水溶性重合性物質「式(17)」             | 4.0      |
| 水溶性重合性物質「式(6)」              | 13.0     |
| 水溶性光重合開始剤「式(21): n=4」       | 0.5      |
| 水                           | 63.1     |

\*) ピグメントイエロー74分散体; 平均粒子径: 110 nm、分散剤: 水溶性のポリウレタン樹脂 (数平均分子量3000)

【0079】

※ ※【表4】

表4 (マゼンタインク1)

| 成分                          | 組成 (重量%) |
|-----------------------------|----------|
| 顔料分散液 <sup>*</sup> (濃度 14%) | 2.5      |
| 顔料分                         | 15.3     |
| 水                           |          |
| 水溶性重合性物質「式(17)」             | 4.0      |
| 水溶性重合性物質「式(6)」              | 13.0     |
| 水溶性光重合開始剤「式(21): n=4」       | 0.5      |
| 水                           | 64.7     |

\*) ピグメントレッド122分散体; 平均粒子径: 90 nm、分散剤: 水溶性のポリウレタン樹脂 (数平均分子量3000)

【0080】

★ ★【表5】

表5 (シアンインク1)

| 成分                          | 組成 (重量%) |
|-----------------------------|----------|
| 顔料分散液 <sup>*</sup> (濃度 15%) | 3.0      |
| 顔料分                         | 17.0     |
| 水                           |          |
| 水溶性重合性物質「式(17)」             | 4.0      |
| 水溶性重合性物質「式(6)」              | 13.0     |
| 水溶性光重合開始剤「式(21): n=4」       | 0.5      |
| 水                           | 62.5     |

\*) ピグメントブルー15:3分散体; 平均粒子径: 75 nm、分散剤: 水溶性のポリウレタン樹脂 (数平均分子量3000)

【0081】

50 【表6】

22

\* され、取り扱い、保存にとっても好ましいものとなる。

【0077】以下実施例にてさらに具体的に説明する。平均粒子径の測定は動的光散乱法によって行った数値である。

インク処方例1

(インクセット1: 水溶性有機溶剤を含まないインク)

【0078】

【表3】

(13)

23

表6 (ブラックインク1)

| 成分                              | 組成 (重量%) |
|---------------------------------|----------|
| 顔料分散液 <sup>*</sup> (濃度 20%) 顔料分 | 5.0      |
| 水                               | 20.0     |
| 水溶性重合性物質「式(17)」                 | 4.0      |
| 水溶性重合性物質「式(6)」                  | 13.0     |
| 水溶性光重合開始剤「式(21): n=4」           | 0.5      |
| 水                               | 57.5     |

\* ) ピグメントブラック7分散体; 平均粒子径: 95 nm、分散剤: 水溶解性のポリウレタン樹脂 (数平均分子量3000)

インク処方例2

\* 【0082】

(インクセット2: 水溶性有機溶剤を含むインク)

\* 【表7】

表7 (イエローインク2)

| 成分                   | 組成 (重量%) |
|----------------------|----------|
| 顔料分散液 (濃度 15%) 顔料分   | 3.0      |
| 水                    | 17.0     |
| 水溶性紫外線重合性オリゴマー「式(8)」 | 4.0      |
| 水溶性紫外線重合性オリゴマー「式(7)」 | 8.0      |
| 水溶性光重合開始剤「式(22)」     | 0.5      |
| 水溶性溶剤 2-ピロリドン        | 10       |
| ジエチレングリコール           | 5        |
| 水                    | 52.5     |

\* ) ピグメントイエロー93分散体; 平均粒子径: 135 nm; 分散剤: アルカリ可溶性のアクリル樹脂 (数平均分子量5300)

【0083】

※ ※ 【表8】

表8 (マゼンタインク2)

| 成分                   | 組成 (重量%) |
|----------------------|----------|
| 顔料分散液 (濃度 15%) 顔料分   | 3.5      |
| 水                    | 19.8     |
| 水溶性紫外線重合性オリゴマー「式(8)」 | 4.0      |
| 水溶性紫外線重合性オリゴマー「式(7)」 | 8.0      |
| 水溶性光重合開始剤「式(22)」     | 0.5      |
| 水溶性溶剤 2-ピロリドン        | 10       |
| ジエチレングリコール           | 5        |
| 水                    | 49.2     |

\* ) パーマネント カルミン (Permanent Carmine) GG-2105 (ピグメントレッド238) 分散体; 平均粒子径: 115 nm

【0084】

【表9】

24

(14)

25

26

表9 (シアンインク2)

| 成分                   | 組成 (重量%) |
|----------------------|----------|
| 顔料分散液 (濃度 15%) 顔料分   | 2.5      |
| 水                    | 14.2     |
| 水溶性紫外線重合性オリゴマー「式(8)」 | 4.0      |
| 水溶性紫外線重合性オリゴマー「式(7)」 | 8.0      |
| 水溶性光重合開始剤「式(22)」     | 0.5      |
| 水溶性溶剤 2-ピロリドン        | 10       |
| ジエチレングリコール           | 5        |
| 水                    | 55.8     |

\*) ピグメントブルー15:3分散体; 平均粒子径: 75 nm; 分散剤: アルカリ可溶性のアクリル樹脂 (数平均分子量5300)

【0085】

\* \* 【表10】

表10 (ブラックインク2)

| 成分                   | 組成 (重量%) |
|----------------------|----------|
| 顔料分散液 (濃度 19%) 顔料分   | 5.0      |
| 水                    | 21.3     |
| 水溶性紫外線重合性オリゴマー「式(8)」 | 4.0      |
| 水溶性紫外線重合性オリゴマー「式(7)」 | 8.0      |
| 水溶性光重合開始剤「式(22)」     | 0.5      |
| 水溶性溶剤 2-ピロリドン        | 10       |
| ジエチレングリコール           | 5        |
| 水                    | 46.2     |

\*) ピグメントブラック7分散体; 平均粒子径: 95 nm; 分散剤: アルカリ可溶性のアクリル樹脂 (数平均分子量5300)

インク処方例3

※ 【0086】

(インクセット3: 水溶性有機溶剤を含むインク)

※ 【表11】

表11 (イエローインク3)

| 成分                   | 組成 (重量%) |
|----------------------|----------|
| 顔料分散液 (濃度 15%) 顔料分   | 3.0      |
| 水                    | 17.0     |
| 水溶性紫外線重合性オリゴマー「式(8)」 | 5.0      |
| 水溶性紫外線重合性オリゴマー「式(5)」 | 7.0      |
| 水溶性光重合開始剤「式(19)」     | 0.5      |
| 水溶性溶剤 2-ピロリドン        | 10       |
| ジエチレングリコール           | 5        |
| 水                    | 52.5     |

\*) ピグメントイエロー128分散体; 平均粒子径: 123 nm; 分散剤: フォスファノールRE610 (HLB=12.6、東邦化学製)

【0087】

【表12】

(15)

27

28

表12 (マゼンタインク3)

| 成分                   | 組成 (重量%) |
|----------------------|----------|
| 顔料分散液 (濃度 15%) 顔料分   | 3.5      |
| 水                    | 19.8     |
| 水溶性紫外線重合性オリゴマー「式(8)」 | 5.0      |
| 水溶性紫外線重合性オリゴマー「式(5)」 | 7.0      |
| 水溶性光重合開始剤「式(19)」     | 0.5      |
| 水溶性溶剤 2-ピロリドン        | 10       |
| ジエチレングリコール           | 5        |
| 水                    | 49.2     |

\*) ピグメントレッド122分散体; 平均粒子径: 140nm; 分散剤: フォスファノールRE610 (HLB=12.6、東邦化学製)

【0088】

\* \* 【表13】

表13 (シアンインク3)

| 成分                   | 組成 (重量%) |
|----------------------|----------|
| 顔料分散液 (濃度 15%) 顔料分   | 2.5      |
| 水                    | 14.2     |
| 水溶性紫外線重合性オリゴマー「式(8)」 | 5.0      |
| 水溶性紫外線重合性オリゴマー「式(5)」 | 7.0      |
| 水溶性光重合開始剤「式(19)」     | 0.5      |
| 水溶性溶剤 2-ピロリドン        | 10       |
| ジエチレングリコール           | 5        |
| 水                    | 55.8     |

\*) ピグメントブルー15:3分散体; 平均粒子径: 110nm; 分散剤: フォスファノールRE610 (HLB=12.6、東邦化学製)

【0089】

※ ※ 【表14】

表14 (ブラックインク3)

| 成分                   | 組成 (重量%) |
|----------------------|----------|
| 顔料分散液 (濃度 19%) 顔料分   | 5.0      |
| 水                    | 21.3     |
| 水溶性紫外線重合性オリゴマー「式(8)」 | 5.0      |
| 水溶性紫外線重合性オリゴマー「式(5)」 | 7.0      |
| 水溶性光重合開始剤「式(19)」     | 0.5      |
| 水溶性溶剤 2-ピロリドン        | 10       |
| ジエチレングリコール           | 5        |
| 水                    | 46.2     |

\*) ピグメントブラック7分散体; 平均粒子径: 95nm; 分散剤: フォスファノールRE610 (HLB=12.6、東邦化学製)

【0090】 実施例1

75ミクロンのポリエチレンテレフタレートフィルムを  
基材とし、これに架橋性水溶性ポリアミド樹脂である、

トレジン FS500 (帝国化学産業製 水分散液) に  
架橋剤としてパラトルエンスルホン酸を加え (水分散液  
100部: 架橋剤=100:2 (重量部))、ワイアー



(16)

29

パーコータ#10にて塗布し、20℃にて15分乾燥した。これによって膜厚4ミクロンの親水性ポリアミド樹脂層を有する被印刷材1を調製した。このフィルム表面の純水に対する接触角は30度であった。このフィルムが吸収し得るインク量は、印刷試験の結果およそ $1 \times 10^5 \text{ pl/cm}^2 (= 1 \text{ ml/m}^2)$ であった。塗膜は良好な耐水性を示した。

【0091】図1に示した配置構成のインクジェットプリンタに紫外線照射ランプを搭載した装置を用いて印刷試験を行った。この試験装置では、バブルジェット方式のプリントヘッドを用い、1色べた印刷において付与するインク量は、 $2.2 \times 10^6 \text{ pl/cm}^2$ と設定した。搭載したランプは、ウシオ電気製低圧水銀ランプUL1-5DQ（入力50W、90V、0.6A）である。インクが付与されてから紫外線照射領域に入るまでの時間は、およそ7秒、紫外線照射を受けている時間はおよそ

表15（透過スペクトル測定結果）

|                 | Y    |      | M    |      | C    |      |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|
|                 | 吸収域  | 透過域  | 吸収域  | 透過域  | 吸収域  | 透過域  |
| 波長 (nm)         | 400  | 600  | 550  | 650  | 650  | 480  |
| 透過率<br>(表面処理あり) | 0.03 | 0.95 | 0.1  | 0.97 | 0.1  | 0.95 |
| 透過率<br>(表面処理なし) | 0.15 | 0.70 | 0.25 | 0.65 | 0.20 | 0.55 |

【0095】なお、表面処理なしの場合には、インク液滴の合一が進まず、平滑な液膜が形成されなかったの  
30 で、透過率を評価するには、印刷物の均一性自体が極めて不完全な状態であった。

#### 【0096】実施例2

75ミクロンのポリエチレンテレフタレートフィルムを基材とし、これにポリエチレングリコール樹脂（分子量80,000）とグリオキザールの混合物（ポリエチレングリコール：グリオキザール＝、100：3（重量部））をワイアーバーコータ#20にて塗布し、摂氏125度にて20分乾燥した。これによって膜厚10ミクロンのポリエチレングリコール樹脂層を有する被印刷材2を調製した。この樹脂表面は架橋によって耐水性のあ

30

\*よそ10秒である。

【0092】インクセット1を使用し、被印刷材1にカラーの1色（YMC）のべたパターンをそれぞれ印刷し、紫外線照射を行った。得られた印刷物は、マイクロ波照射装置内にて蒸発乾燥し所望の印刷物を得た。これらの印刷物を用いて透過スペクトル測定を行った。なお比較として被印刷材製造例1における基材に対して表面処理を行わずに上記と同様に印刷を行って印字物を作成して透過スペクトルを測定した。以上の測定結果を表15に記載した。

【0093】好ましい透明性を示すということは、透過率において、色材自身が吸収すべき波長域では0になり、吸収しない波長領域では1になることである。

【0094】

【表15】

る表面であり、かつ純水に対する接触角は15度であった。また吸収し得るインク量は、 $4 \times 10^6 \text{ pl/cm}^2$ であった。

【0097】インクセット2と被印刷材2を用い、実施例1と同様にしてカラーの1色（YMC）のべたパターン印刷し、紫外線照射を行った。得られた印刷物は、遠赤外線乾燥機にて蒸発乾燥し所望の印刷物を得た。更に、基材（表面処理なし）を用いて同様の操作により印刷物を得た。これらの印刷物を用いて透過スペクトル測定を行い結果は表16に記載した。

【0098】

【表16】

40

表16 (透過スペクトル測定結果)

|                 | Y    |      | M    |      | C    |      |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|
|                 | 吸収域  | 透過域  | 吸収域  | 透過域  | 吸収域  | 透過域  |
| 波長 (nm)         | 400  | 600  | 550  | 650  | 650  | 480  |
| 透過率<br>(表面処理あり) | 0.05 | 0.92 | 0.08 | 0.94 | 0.08 | 0.94 |
| 透過率<br>(表面処理なし) | 0.17 | 0.82 | 0.23 | 0.70 | 0.22 | 0.80 |

【0099】なお、表面処理なしの場合には、インク液滴の合一が進まず、平滑な液膜が形成されなかったので、透過率を評価するには、印刷物の均一性自体が極めて不完全な状態であった。

#### 【0100】実施例3

1. 1mmの厚さの7059ガラス板を基材としてその表面を紫外線殺菌ランプ下にて5分照射し、次いでアルカリ性洗浄剤で超音波洗浄し、その後水洗乾燥して被印刷材を得た。この被印刷材の表面処理部の純水に対する接触角は13度であった。この被印刷材を用いて以下の工程で印刷を行った。

【0101】図2に示すような撓み性のない板上の基材に印刷可能で、かつ、基材の上下から紫外線照射できるように配置したバブルジェット印刷装置を準備した。上\*

表17 (透過率スペクトル測定結果)

|         | Y    |      | M    |      | C   |      |
|---------|------|------|------|------|-----|------|
|         | 吸収域  | 透過域  | 吸収域  | 透過域  | 吸収域 | 透過域  |
| 波長 (nm) | 400  | 600  | 550  | 650  | 650 | 480  |
| 透過率     | 0.05 | 0.96 | 0.09 | 0.95 | 0.7 | 0.95 |

#### 【0104】実施例4

75ミクロンのエチレンテレフタレートフィルムを基材とし、これにポリビニルアルコール樹脂（ポパール クラレ製分子量50,000 鹸化度85%）の架橋剤として水溶性ポリエポキシドである、デナコールEX314、及び架橋反応触媒として、ハウフツ化亜鉛塩酸塩を加えて（デナコールEX314：ハウフツ化亜鉛塩酸塩：100：5（重量部））、ワイアーバーコート#30にて塗布し、摂氏120度にて15分乾燥した。これによって膜厚10ミクロンのポリビニルアルコール樹脂層を有する被印刷材4を調製した。このフィルム表面の純水に対する接触角は、25度であった。このフィルム

\* 部には254nmの光源、下部には365nmの光源を配置した。これを用いて、処方例3のインクを使用して基材3に印刷試験を行った。搭載したランプは、上下とも中心波長近傍において5mW/cm<sup>2</sup>の出力特性を有する高圧水銀灯である。インクセット3のインクを各々使用し、被印刷材3に、カラーの1色（YMC）のべたパターンを印刷し、紫外線照射を行った。

【0102】得られた印刷物（着色ガラス板）は水洗した後、マイクロ波照射装置内にて蒸発乾燥させた。こうして得られた着色ガラス板を用いて透過スペクトル測定を行った。これらの結果は表17に記載した。

#### 【0103】

#### 【表17】

が吸収し得るインク量は、印刷試験の結果およそ1×10<sup>6</sup>pl/cm<sup>2</sup> (=10ml/m<sup>2</sup>)であった。塗膜は良好な耐水性を示した。

【0105】実施例1と同様にして、図1に示した構成の装置を用いて印刷試験を行った。使用したインクは、インクセット2である。実施例1と同様にして印刷及び紫外線照射を行った。得られた印刷物は、熱風オーブン内にて蒸発乾燥し所望の印刷物を得た。これらの印刷物を用いて透過スペクトル測定を行った。以上の測定結果を表18に記載した。

#### 【0106】

#### 【表18】

(18)

33

表18 (透過スペクトル測定結果)

|         | Y    |      | M   |      | C   |      |
|---------|------|------|-----|------|-----|------|
|         | 吸収域  | 透過域  | 吸収域 | 透過域  | 吸収域 | 透過域  |
| 波長 (nm) | 400  | 600  | 550 | 650  | 650 | 480  |
| 透過率     | 0.03 | 0.95 | 0.1 | 0.97 | 0.1 | 0.95 |

34

## 【0107】実施例5

基紙表面にポリエチレン層を積層したレジコート紙に親水性ポリエステル樹脂である、パイロナール（東洋紡製）をワイアーバーコート#30にて塗布し、120℃にて15分乾燥し被印刷材5を得た。なお、ポリエステル樹脂層の層厚は膜厚13μmであった。この記録紙表面の純水に対する接触角は60度であった。また記録紙が吸収し得るインク量は、印刷試験の結果おおよそ $0.5 \times 10^6 \text{ p l / c m}^2$  ( $= 5 \text{ m l / m}^2$ )であった。

【0108】実施例1と同じ装置を使用し、インクセット3と被印刷材5を用いて、YMCKRGBの7色のべたパターンを印刷した。得られた印刷物は、加熱炉に3分投入して蒸発乾燥を行った。これらの印刷物を用いて、画像濃度、色彩測定（彩度、明度、色相）を行った。また、市販のイエローマーカーにて画像部を擦り、耐性を評価した。その結果、良好な色彩再現と、高い擦過性性能が確認された。

## 【0109】比較例1

\*

表19 (透過スペクトル測定結果)

|         | Y    |      | M    |      | C    |      |
|---------|------|------|------|------|------|------|
|         | 吸収域  | 透過域  | 吸収域  | 透過域  | 吸収域  | 透過域  |
| 波長 (nm) | 400  | 600  | 550  | 650  | 650  | 480  |
| 透過率     | 0.12 | 0.70 | 0.22 | 0.65 | 0.25 | 0.75 |

【0111】表19において吸収域での値が大きいのは、ドットの合一が不十分で光が直接透過する微少領域が残っているからである。一方、透過域では、光の散乱が透過率を低下させていた。

## 【0112】

【発明の効果】本発明によれば、水性媒体中に顔料が分散されたインクを用いて、非吸収性基材に対して、あるいは吸収性が十分でない基材に対して透明性の高いインク層で形成する印刷が可能となる。

【0113】基材が光透過の基材である場合には散乱の少ない、耐光性と透明性を兼ね備えた印刷を行うことが可能となる。また、顔料インクによる印刷において、付着力が優れ、彩度、明度においても従来のインクジェット水性顔料インクにおいて、欠点とされていたこれらの

10 \* インクセット2の水性顔料インクを、インクジェット用のOHPフィルムである、CF102（キャノン製品）に実施例1と同様にして印刷、かつ紫外線照射を行った。インクジェット用のOHPのフィルムであるCF102では、水性インクの吸収可能な量は $3 \times 10^6 \text{ p l / c m}^2$  ( $= 30 \text{ m l / m}^2$ )と測定され、1色べた印刷で付与するインク量を十分に上回っている。また純水に対する接触角は、水の吸収のために正確な測定は困難であったが、液滴の初期の形状からその値は、20度以下と推定された。このようにして得られたOHPでは、20フィルム表面に顔料粒子が析出した状態となり、かつ液滴の合一が不十分であった。これが原因となって、透過光の散乱が激しく、OHPとしての透明性には極めて不十分なものであった。透過スペクトルの測定結果を表19に示す。

## 【0110】

## 【表19】

性能の改善がなされる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の水性紫外線硬化型インクを用いたインクジェット印刷法を適用し得るプリンタの概略を示す図である。

【図2】本発明の水性紫外線硬化型インクを用いたインクジェット印刷法を適用し得るプリンタの概略を示す図である。

## 【符号の説明】

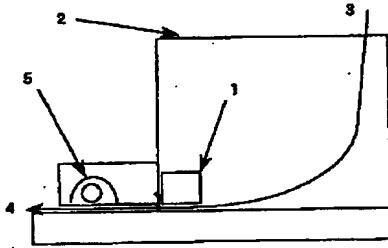
- 1 インクジェットプリントヘッド
- 2 プリンタ本体
- 3 被印刷材
- 4 排出される被印刷材
- 5 紫外線ランプ

50

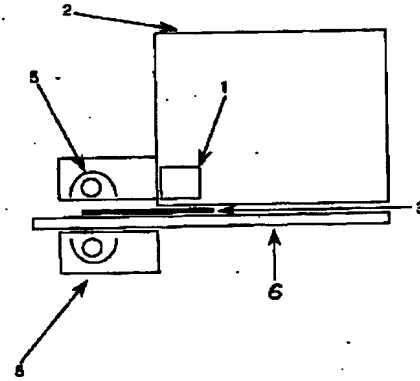
(19)

## 6 被印刷材の搬送台

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード (参考)

B 4 1 J 29/00

H

F ターム (参考) 2C056 EA04 EA09 FB02 FC01 FC06  
 HA44 HA46  
 2C061 AQ05 AS13 CK10 CK13  
 2H086 BA05 BA41 BA51 BA53 BA55  
 BA59  
 4J039 AB01 AD21 AE05 AE07 AF03  
 BB00 BC07 BC12 BC16 BC19  
 BC33 BC35 BE01 BE12 BE27  
 CA03 CA06 EA06 EA12 EA48  
 GA24